TITLE:

薄膜中の励起子ポラリトンに対するABC-理論とABC-free理論(固体の表面・界面における電子励起状態と緩和過程の研究,科研費研究会報告)

AUTHOR(S):

石原, 一; 張, 紀久夫

CITATION:

石原, 一 ...[et al]. 薄膜中の励起子ポラリトンに対するABC-理論とABC-free理論(固体の表面・界面における電子励起状態と緩和過程の研究,科研費研究会報告). 物性研究 1988, 50(1): A22-A27

ISSUE DATE:

1988-04-20

URL:

http://hdl.handle.net/2433/93029

RIGHT:

京都大学学術情報リポジトリ
KURENAI 紅
Kyoto University Research Information Repository

薄膜中の励起子ポラリトンに対するＡＢＣ－理論とＡＢＣ－ｆｒｅｅ理論

大阪大学基礎工学部　石原　一　張　紀久夫

付加的境界条件（ＡＢＣ）問題の背景

空間分散性媒質（励起子のエネルギーがその並進波数に依存する）では誘電関数が波数ｋ依存性を持つため、ｂｕｌｋでの横波分散関係

$$c^2k^2/\omega^2 = \varepsilon(\omega,k), \tag{1.1}$$

を解くことによって得られるポラリトンの解ｋ（ω）は一般にωの多価関数となり、多重モード励起子ポラリトンが現われる。したがって、媒質表面においてこのようなｂｕｌｋの解と外部光との一意的な接続を行なおうとすればＭａｘｗｅｌｌの境界条件の他に、各ポラリトンの振幅の相対比を決定する付加的境界条件（Ａｄｄｉｔｉｏｎａｌ Ｂｏｕｎｄａｒｙ Ｃｏｎｄｉｔｉｏｎ；ＡＢＣ）が必要になると考えられる。これはＡＢＣ問題として知られＰｅｋａｒ[1)]の問題提起以来３０年にわたって様々な角度から研究さらてきた[2)~5)]。様々の曲折の後、現在では次のような、第一原理からの計算によってＡＢＣが励起子波動関数の境界条件を反映した形で求まることが認識されている。すなわち①境界を持つ系の電子状態を決定する（励起子波動関数を求める）。②これを用いて$\chi(\mathbf{R},\mathbf{R}';\omega)$を計算する。③これをＭａｘｗｅｌｌ方程式

$$\mathrm{rot\ rot}\ \mathbf{E}(\mathbf{R}) = (\omega^2/c^2)\ \mathbf{E}(\mathbf{R}) + (4\pi\omega^2/c^2) \int d\mathbf{R}'\chi(\mathbf{R},\mathbf{R}')\mathbf{E}(\mathbf{R}'), \tag{1.2}$$

に代入して解く。この時適当な方法によりまずｂｕｌｋの解を求め、電場をこれと、必要であれば表面に局在した成分の線形結合で書く。この解は余分な任意定数を含むが、これが全媒質中で元の微積分方程式（１．２）を満たすことを要請すればこれらの定数の間の関係式、すなわちＡＢＣが求まるというものである。このような理論の例としてはZeyher, Birman, Brenig[6)]やD'Andrea, Del Sole（ＤＡ－ＤＳ）[7)]による半無限系での計算がある。

張、川田（ＣＫ）は、このＡＢＣ理論により、干渉効果の現われるような薄膜中での電場とＡＢＣを計算し、ＣｕＣｌの反射率等の解析に用いた[8)]。この時ＤＡ－ＤＳによるモデル（励起子波動関数の表面付近での歪みを$\exp(-PZ)$型の減衰波によって考慮する）を用い、本質的には彼らの半無限系での結果と同様の結果を得た。しかしそこでの計算は$Pd \gg 1$、$P \gg |q_0|$ (1.3)（ｄは膜厚、q_0は（２．２）式参照）の仮定の下に近似的に行なわれた。そのことによる誤差はＣＫ自身により$O(1/Pd)$と見積られ、これはＣｕＣｌについては充分良い近似と考えられたが、この取り扱いの適用範囲のより正確な評価はその後の課題となっていた。

一方、最近になり、任意の厚さの薄膜に対してＭａｘｗｅｌｌ方程式（１．２）の異なった解法がＡＢＣ－ｆｒｅｅ理論として提案された。この取り扱いのポイントは線形応答理論によって一般に分極率が

$$\chi(\mathbf{R},\mathbf{R}';\omega) = \sum_\lambda \bar{\chi}_\lambda(\omega)\rho^*_\lambda(\mathbf{R})\rho_\lambda(\mathbf{R}'), \tag{1.4}$$

（λ は系の励起状態を示す量子数）

のように、$\mathbf{R}$ と$\mathbf{R'}$について分離された項の和で書くことができることにある。これを用いるとMaxwellの微積分方程式（1．2）は（垂直入射の場合）単に2階の微分方程式となり、薄膜中の解は2つの任意定数を含むだけとなるため、ABCの議論を必要としない。これによる結果は物理的にはABC理論によるものと同一のものとなるが、各モデルにおける計算の実行可能性についてはそれぞれの議論を要する。（文献7では簡単な例が2，3取り扱われた。）

以上のような状況をふまえ、本研究前半では、CKのABC理論による計算を（1．3）の仮定を用いずに厳密に（$\exp(-Pd)\simeq 0$ のみ仮定）やり直しCKの結果を拡張した。そしてこれを用い、CKの取り扱いの正当性、及びその適用範囲を議論した。また後半では同じモデル計算をABC－free理論によって行ない、これが確かにABC理論と同一の結果を与えていることを確認し、この理論が実用上有用であることを示した。

II. 薄膜中励起子ポラリトンのABC理論

a，分極率

Z軸に垂直に置かれた厚さdの薄膜を考え、入射光はS偏向とする。XY方向は周期的であるとして、Z方向の成分のみ考える。線形応答理論により座標表示の分極率の共鳴部分は

$$\chi_r(Z,Z';\omega) = \sum_K S\, N_K^2\, \Phi_K(Z)\, \Phi_K(Z')^*/(K^2 - q_0^2), \qquad (2.1)$$

ただし $\hbar q_0 = \{2M\,(\hbar\omega - E_{1s} + i\Gamma)\}^{1/2}, \quad (\mathrm{Im}(q_0)>0), \qquad (2.2)$

Kは励起子のZ方向の並進波数、N_Kは波動関数の規格化定数、Sは振動子強度に比例した定数、Mは励起子の重心質量、E_{1s}はK＝0の1s励起子エネルギー、Γ は現象論的に与えた励起子準位の幅である。励起子の並進運動を反映する$\Phi_K(Z)$としてはDA－DSモデル

$$\Phi_K(Z) = (e^{-iKZ} + \Lambda_K e^{iKZ}) - (1 + \Lambda_K)e^{-PZ}$$
$$(\bar{Z} = d - Z) \qquad - (e^{-iKd} + \Lambda_K e^{iKd})e^{-P\bar{Z}}, \quad (2.3)$$

を用いる。表面は電子と正孔に対して剛体壁のように振る舞うという仮定より

$\Lambda_K = (-P+iK)/(P+iK)$ 及びKについての量子化条件

$$Kd - 2\tan^{-1}(K/P) = n\pi \qquad (n = 1,2,3\ldots) \qquad (2.4)$$

が導かれる。CKは$P \gg |q_0|$の仮定の下に（2．4）を$Kd(1-2/Pd)=n\pi$と近似することにより（2．1）における無限和を行なった。この近似による誤差は$O(1/Pd)$と見積られ、さらに$O(1/Pd)$が無視された。我々はこの計算を、Kを複素平面に拡張し、和を複素積分に置き換えることによって厳密に行なった。その結果得られた分極率の表式を整理すると次のようになる。

$$\chi_r(Z,Z';\omega) = S[S_0 J_1(Z,Z') + 2S_1\{J_2(Z,Z') - J_4(Z,Z')\}$$
$$- 2S_2\{J_2(Z,Z') - J_3(Z,Z')\}].(2.5)$$

CKの結果は本質的に（2．5）の第一項にあたっており、J_1は$e^{iq_0|Z-Z'|}$、$e^{iq_0(Z+Z')}$等のZ，Z'依存性を持つ。$J_2 \sim J_4$ は厳密計算で初めて現われて来たもので、それらのCKの

結果に対するオーダーは　$S_1 = O(1/Pd)O(q_0/P)S_0$, $S_2 = O(q_0/P)S_0$, $J_2 - J_3 = O(1/Pd)$ より $O(1/Pd)\times O(q_0/P)$ であることがわかった。なお J_4 はＣＫにはなかったＺ、Ｚ′依存性（$\exp(-\bar{P}|Z-Z'|)$）　を持っており，Ｍａｘｗｅｌｌ方程式を解く際ＣＫにはなかった新しい取り扱いを要した。（ただし $\bar{P} = P[(Pd-2)/(Pd+2)]^{1/2}$）

b、Ｍａｘｗｅｌｌ方程式の解

ＣＫはＭａｘｗｅｌｌの微積分方程式（１．２）に $(d^2/dZ^2+q_0^2)$ を作用させ、４階の微分方程式にしてこれを解き

$$E(Z) = \sum_{j=1}^{2}\{\varepsilon_j e^{ik_jZ} + \bar{\varepsilon}_j e^{ik_j\bar{Z}}\} + g_{ck}e^{-PZ} + \bar{g}_{ck}e^{-P\bar{Z}}, \qquad (2.6)$$

なる形の解を得た。(k_1, k_2) は

$$(K^2 - q_0^2)(K^2 - q^2 + K_{||}^2) = B, \qquad (2.7)$$

なるｂｕｌｋポラリトンの分散関係を満たし、$(g_{ck}, \bar{g}_{ck})$ は $\{\varepsilon_j, \bar{\varepsilon}_j\}$ の一次結合で書ける。ただし $q^2 = \varepsilon_0\omega^2/c^2$ 、$K_{||}$ はＸＹ方向の励起子並進波数、ε_0 は背景の誘電定数、$B = 4\pi(\omega^2/c^2)S$ である。同時に $\{\varepsilon_j, \bar{\varepsilon}_j\}$ の間の関係式、すなわちＡＢＣを得たが、これは $P \gg |q_0|$ を仮定しないＤＡ－ＤＳの結果と、P/q_0 が $\cot(q_0/P)$ に置き換わっている以外は本質的には同じであった。そこで彼らはＡＢＣ（ＣＫ）において、ＣＫの出発点における仮定 $P \gg |q_0|$ を用いて $\cot(q_0/P) \rightarrow P/q_0$ と書き直し、これをＡＢＣ（ＣＫ’）とした。この結果が $P \gg |q_0|$ という仮定を用いないＤＡ－ＤＳのＡＢＣと同等であることより、ＡＢＣ（ＣＫ’）は、その計算に用いたはずの仮定 $P \gg |q_0|$ の制約を受けないことが予想された。

今回、$\chi_r(Z, Z'; \omega)$ 中に J_4 が存在するため、Ｍａｘｗｅｌｌの微積分方程式に $(d^2/dZ^2 - \bar{P}^2)(d^2/dZ^2 + q_0^2)$ を作用させ、６階の微分方程式とした。その方程式の一般解は

$$E(Z) = \sum_{j=1}^{3}\{\varepsilon_j e^{iq_jZ} + \bar{\varepsilon}_j e^{iq_j\bar{Z}}\} + ge^{-PZ} + \bar{g}e^{-P\bar{Z}}, \qquad (2.8)$$

とかける。$(g, \bar{g})$ は $\{\varepsilon_j, \bar{\varepsilon}_j\}$ の一次結合で書け、q_j は次の分散関係によって与えられる。

$$(q_j^2 + \bar{P}^2)(q_j^2 - q_0^2)(q_j^2 - q^2 - K_{||}^2) - B(Pdq_j^2/(Pd+2) + \bar{P}^2) = 0. \qquad (2.9)$$

この根の内２つ (q_1, q_2) はｂｕｌｋの解に近い進行波を与え、q_3 は iP に近い波数の減衰波を与える。この解が元の微積分方程式（１．２）を全てのＺにおいて満たさねばならないことから、これを（１．２）に代入し各指数項の係数比較することによって６つの振幅 $\{\varepsilon_j, \bar{\varepsilon}_j\}$ の関係を定める４つの関係式、すなわちＡＢＣが次のような形に求まった。

$$\sum_{j=1}^{3}(a_j\varepsilon_j + b_je^{iq_jd}\bar{\varepsilon}_j) = 0, \quad \sum_{j=1}^{3}(b_je^{iq_jd}\varepsilon_j + a_j\bar{\varepsilon}_j) = 0, \qquad (2.10a)$$

$$\sum_{j=1}^{3}(c_j\varepsilon_j + d_je^{iq_jd}\bar{\varepsilon}_j) = 0, \quad \sum_{j=1}^{3}(d_je^{iq_jd}\varepsilon_j + c_j\bar{\varepsilon}_j) = 0, \qquad (2.10b)$$

このように厳密計算ではＣＫの結果に比べポラリトンモードが一種類増えたが、一方でＡＢＣがＣＫの２つから今回４つに増え、この形式で反射率や、透過率の計算を一意的に行なうことができる。

c，ＣＫ，ＣＫ’との対応と比較

（２．９）の分散関係は$O(1/Pd)$を無視すると $K^2+P^2=0$ 、及び（２．７）になる。このことより$O(1/Pd)\to 0$のとき$(g_1, g_2, g_3)\longrightarrow(k_1\ k_2, iP)$であることがわかる。また$O(1/Pd)\to 0$の時$(g, \bar{g})\longrightarrow(g_{CK}-\varepsilon_3, \bar{g}_{CK}-\bar{\varepsilon}_3)$となることがわかっており、これらのことから $O(1/Pd)\to 0$ において厳密計算のＥ（Ｚ）はＥ$(Z)_{CK}$ に帰することがわかった。またＡＢＣ（２．１０ａ）については$O(1/Pd)\to 0$、$O(g_0/P)\to 0$、とするとε_3, $\bar{\varepsilon}_3$ が消失しＡＢＣ（ＣＫ’）と一致することがわかった。このことからＣＫがＡＢＣ（ＣＫ）→ＡＢＣ（ＣＫ’）とした取り扱いは正当であったことがわかる。またＡＢＣ（２．１０ｂ）については上の極限においてもε_3, $\bar{\varepsilon}_3$が残るが同じ極限でＥ（Ｚ）はこれらを含まないため（２．１０ｂ）は不必要となる。

次にＣＫ（$Pd\gg 1$, $P\gg|g_0|$ を仮定）、ＣＫ’（$Pd\gg 1$ を仮定）が厳密計算（ＣＩ；$\exp(-Pd)\simeq 0$ のみ仮定）のどれぐらい良い近似になっているかを見るため（Ｐ，ｄ）の色々なセットに対し、ＣｕＣｌ及びＧａＡｓのパラメーターで垂直入射における反射率を計算し、比較してみた。ＣｕＣｌの場合は充分薄い場合（ｄ ≧ 100Å ）でも$Pd\gg 1$がよく成り立っており、三者の違いはほとんど見いだせなかった。ＧａＡｓの場合は、２０００Åではすでに高エネルギー側で$P\gg|g_0|$の仮定が破れているためＣＫとＣＩの差が出て来る。４００Åではこれはさらにはっきりするが、ＣＫをＣＫ’に置き換えると$P\gg|g_0|$の仮定が除かれるためピーク位置のずれはほとんどなくなり、$Pd\gg 1$ の破れによる、強度の違いが僅かに見えるだけとなる。３００ÅになるとＣＫ’においても強度差が目立って来る。しかしｄ＝３００Åはすでに量子井戸（ＱＷ）の領域であり、この領域ではこの理論がそもそもの出発点とした波動関数の形（２．３）が不適当となり、今回のモデルでは適用できない。したがって今回のモデルの適用範囲であるＱＷの領域に近くない厚さにおいてはＣＫ’はＣＩの充分に良い近似となっているということが結論できる。

Ⅲ．薄膜中励起子ポラリトンのＡＢＣ－ｆｒｅｅ理論

Ⅱと同様Ｚ成分のみを考え、（１．４）の分極率（ただし（$\mathbf{R}$、$\mathbf{R}'$）→（Ｚ，Ｚ’））の表式をＭａｘｗｅｌｌ方程式に代入すると解くべき式は次のような２階の微分方程式となる。

$$(d^2/dZ^2 + q^2)E(Z) + Q^2\sum_\lambda \bar{\chi}_\lambda(\omega)\rho_\lambda(Z)^* F_\lambda = 0 \qquad (Q^2=4\pi\omega^2/c^2), \quad (3.1)$$

$$F_\lambda = \int_0^d \rho_\lambda(Z)E(Z)dZ. \qquad (3.2)$$

一般には（３．１）を解くことにより必要最小限の任意定数のみを含むＥ（Ｚ）の表式が求まるが、薄膜のＤＡ－ＤＳモデル、すなわち量子数λ→Ｋ、

$$\rho_K(Z) = N_k\{e^{-iKZ} + \Lambda_K e^{iKZ}) - (1 + \Lambda_K)e^{-PZ}$$
$$- (e^{-iKd} + \Lambda_K e^{iKd})e^{-P\bar{Z}}, \qquad (3.3)$$

$$\bar{\chi}_K(\omega) = B/\{Q^2(K^2 - q_0^2)\}, \qquad (3.4)$$

の場合、次のようにこれを計算できる。（３．１）の形式的な解は２つの任意定数（E_1, E_2）を用いて

$$E(Z) = E_1 e^{iqZ} + E_2 e^{iq\bar{Z}} - \Sigma_K G_K(Z)F_K, \qquad (3.5)$$

$$G_K(Z) = -Q^2\bar{\chi}_K(\omega)N_K[(e^{iKZ} + \Lambda_K^* e^{-iKZ})/(K^2-q^2)$$
$$- \{(1+\Lambda_K^*)e^{-PZ} + (e^{iKd} + \Lambda_K^* e^{-iKd})e^{-P\bar{Z}}\}/(P^2+q^2)], \qquad (3.6)$$

と書ける。これを F_K の定義式（３．２）に代入し、量子化条件（２．４）を満たすＫ，Ｋ’に対しては

$$\int_0^d (e^{-iKZ} + \Lambda_K e^{iKZ})(e^{-iK'Z} + \Lambda_{K'}^* e^{-iK'Z})dZ$$
$$= \delta_{K,K'}\{2d - 4P/(P^2 + K^2)\}, \qquad (3.7)$$

が成立することを利用すれば、F_Kを決定する次のような式を得る。

$$F_K = C_K\int_0^d \rho_K(Z)(E_1 e^{iqZ} + E_2 e^{iq\bar{Z}})dZ$$
$$- C_K N_K\{(1+\Lambda_K)B_1 + (e^{-iKd} + \Lambda_K e^{iKd})B_2\}/\{(P^2 + q^2)2P\}, \qquad (3.8)$$

$$B_1 = \Sigma_K Q^2 N_K \bar{\chi}_K(\omega)(1+\Lambda_K^*)F_K, \qquad (3.9)$$

$$B_2 = \Sigma_K Q^2 N_K \bar{\chi}_K(\omega)(e^{iKd} + \Lambda_k^* e^{-iKd})F_K, \qquad (3.10)$$

$$C_k^{-1} = 1 - N_K^2 Q^2 \bar{\chi}_K(\omega)\{2d - 4P/(P^2 + K^2)\}/(K^2 - q^2), \qquad (3.11)$$

（３．８）～（３．１０）はB_1、B_2についての連立一次方程式をあたえ、これを解き（３．８）に代入することによってF_KがE_1とE_2の一次結合の形に求まる。これを（３．５）に用いれば確かにＥ（Ｚ）が２つの任意定数のみを含む形に求まることがわかる。Ｅ（Ｚ）がこの段階で含む種々のＫについての無限和をⅡと同様な複素積分の方法を用いて計算すればＥ（Ｚ）の最終的な表式が求まるが、この時注目すべき点は次の２つである。（１）C_K、（３．８）を N_K, $\bar{\chi}_K(\omega)$ の定義式を用いて書き変えた時、その分母に、Ⅱ で得た分散関係（２．９）の左辺が現われて来る。したがって複素積分の結果、これらの極による寄与が（３．３）に含まれる「外部光」 $E_1 e^{iqZ} + E_2 e^{iq\bar{Z}}$ を打ち消し、いわゆる消光定

理が成り立つ。

ＡＢＣ－ｆｒｅｅ理論によって得られた結果がＡＢＣ理論による結果と同一であることは、各々の表式の複雑さのため解析的な比較が非常に困難なため、Ｅ（Ｚ）の表式中の指数項の各々の係数を様々なパラメーターにおいて数値的に計算することにより正確に確かめられた。またｄ→∞の極限を取った時、Ｅ（Ｚ）はＺ～０，Ｚ～ｄでのそれぞれの電場の表式を与える形になり、特にＺ～０での表式は、ＤＡ－ＤＳの半無限系の結果において任意定数を彼らのＡＢＣを用いて１つに減らした形に一致していることが確かめられた。なおｄ→∞の場合での結果は、上のような正統的な方法によって得る他に、有限のｄから出発し、ＡＢＣ－ｆｒｅｅの計算の途中で $O(1/d)$ を無視していくことによって、上の方法よりもずっと少ない労力で得ることができることも計算によってわかった。

このようにしてＤＡ－ＤＳモデルに関してはＡＢＣ－ｆｒｅｅ理論が確かに正しい結果を与えることがわかり、今回の計算が今後の、この理論の様々なモデルに対する応用の可能性を示すものと期待される。

参考文献

1) S.I. Pekar: Sov. Phys. JETP **6** 785 (1957)

2) V.M. Agranovich and V.L. Ginzburg: "Crystal Optics with Spatial Dispersion, and Excitons," (Springer Verlag, 1984)

3) J.L. Birman and J.J. Sein: Phys. Rev. **B6**, 2482 (1972)

4) G.S. Agarwal, D.N. Pattanayak, and E. Wolf: Phys. Rev. Letters **27**, 1022(1971); Phys. Rev. **B8**, 4768 (1973)

5) A.A. Maradudin and D.L. Mills: Phys. Rev. **B7**, 2787 (1973)

6) R. Zeyher, J.L. Birman, and W. Brenig: Phys. Rev. **B6**, 4613 (1972)

7) A. D'Andrea and R. Del Sole: Phys. Rev. **B25**, 3714 (1982)

8) K. Cho and M. Kawata: J. Phys. Soc. Jpn. **54**, 4431 (1985)

9) K. Cho: J. Phys. Soc. Jpn. **55**, 4113 (1986)